

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-206765

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl. C04B 35/46
H01B 3/12
H01P 7/10

(21)Application number : 2000-160568

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.05.2000

(72)Inventor : OKAWA YOSHIHIRO

(30)Priority

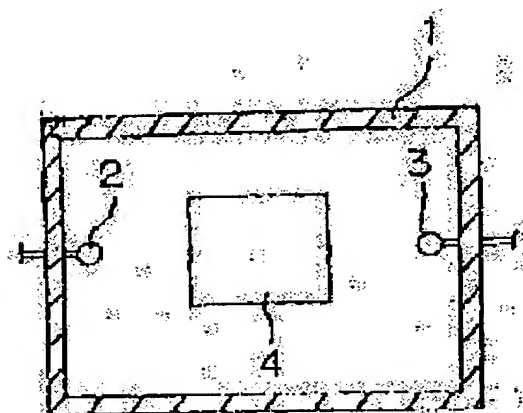
Priority number : 11275593 Priority date : 29.09.1999 Priority country : JP
11330090 19.11.1999 JP

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION, ITS MANUFACTURING METHOD AND DIELECTRIC RESONATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric porcelain composition having high ϵ_r and high Q value in the high frequency region and small temperature characteristics τf of resonance frequency.

SOLUTION: This dielectric porcelain composition contains at least a rare earth element (Ln), Al, M (M is Ca or/and Sr) and Ti as metal elements and is obtained by crystallizing so that the average particle size of crystals in the crystal phase consisting mainly of oxides of M and Ti is made larger than that of crystals in the crystal phase consisting mainly of oxides of Ln and Al.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-206765

(P 2001-206765 A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001. 7. 31)

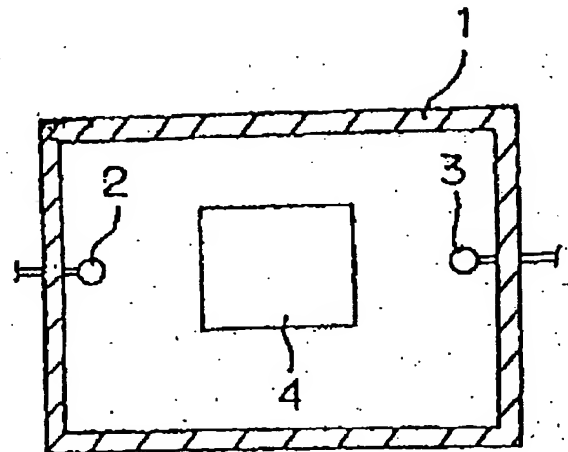
(51) Int. Cl. 7		識別記号		F I		テーマコード* (参考)	
C 0 4 B	35/46			C 0 4 B	35/46	C	4G031
H 0 1 B	3/12	3 0 4		H 0 1 B	3/12	3 0 4	5G303
		3 2 6				3 2 6	5J006
		3 3 5				3 3 5	
H 0 1 P	7/10			H 0 1 P	7/10		
審査請求		未請求	請求項の数6	O L		(全10頁)	
(21) 出願番号	特願2000-160568 (P2000-160568)						
(22) 出願日	平成12年5月30日 (2000. 5. 30)						
(31) 優先権主張番号	特願平11-275593						
(32) 優先日	平成11年9月29日 (1999. 9. 29)						
(33) 優先権主張国	日本 (J P)						
(31) 優先権主張番号	特願平11-330090						
(32) 優先日	平成11年11月19日 (1999. 11. 19)						
(33) 優先権主張国	日本 (J P)						
(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地						
(72) 発明者	大川 善裕 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式 会社鹿児島国分工場内						
F ターム (参考)	4G031 AA04 AA05 AA09 AA11 AA29 BA09 CA01 CA04 GA11 5G303 AA02 AA05 AA10 AB06 AB08 AB11 BA12 CA01 CB01 CB06 CB08 CB15 CB22 CB26 CB32 CB35 CB41 CB43 DA05 5J006 HC03 HC07 HC12 LA02 LA12 NA01 PA01						

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びその製造方法並びに誘電体共振器

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域で高 ϵ_r 、高Q値、かつ共振周波数の温度特性 τf が小さい誘電体磁器組成物を得る。

【解決手段】 金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (MはCaまたは/およびSr) 及びTiを含有し、結晶相としてMおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径を、結晶相として稀土類元素 (Ln) およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きくする。

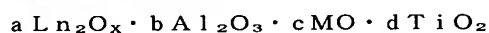


【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (MはCaまたは／およびSr) 及びTiを含有し、MおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径が、稀土類元素 (Ln) およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きいことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 2】MおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径が $12 \sim 100 \mu\text{m}$ 、稀土類元素 (Ln) およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 3】組成式を



(但し、 $3 \leq x \leq 4$)

と表したとき a、b、c、d が、

$$0.056 \leq a \leq 0.214$$

$$0.056 \leq b \leq 0.214$$

$$0.286 \leq c \leq 0.500$$

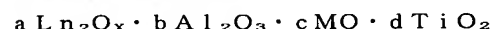
$$0.230 < d < 0.470$$

$$a + b + c + d = 1$$

を満足することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (MはCaまたは／およびSr)、及びTiを含有する誘電体磁器組成物の出発原料を所定形状に成形した後、 1000°C から 1400°C までの平均昇温速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも 15 時間以上焼成する工程を含むことを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 5】組成式を



(但し、 $3 \leq x \leq 4$)

と表したとき a、b、c、d が、

$$0.056 \leq a \leq 0.214$$

$$0.056 \leq b \leq 0.214$$

$$0.286 \leq c \leq 0.500$$

$$0.230 < d < 0.470$$

$$a + b + c + d = 1$$

を満足する出発原料を用いることを特徴とする請求項 4 記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 6】一対の入出力端子間に誘電体磁器を配置してなり、電磁界結合により作動する誘電体共振器において、前記誘電体磁器が請求項 1～3 のいずれか記載の誘電体磁器組成物からなることを特徴とする誘電体共振器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、高い比誘電率 ϵ_r 、共振の先鋭度 Q 値を有する誘電体磁器組成物及び誘電体共振器に関し、例えば前記高周波領域において使用される種々の共振器用材料や MIC (Monolithic IC) 用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサー等に使用される誘電体磁器組成物及び誘電体共振器に関する。

【0002】

10 【従来の技術】誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC 用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。その要求される特性としては、(1) 誘電体中では伝搬する電磁波の波長が $(1/\epsilon_r)^{1/2}$ に短縮されるので、小型化の要求に対して比誘電率が大きいこと、(2) 高周波領域での誘電損失が小さいこと、すなわち高 Q であること、(3) 共振周波数の温度に対する変化が小さいこと、即ち比誘電率 ϵ_r の温度依存性が小さく且つ安定であること、以上の 3 特性が主として挙げられる。

20 【0003】これらを満たすものとして、本出願人は、LnAlCaTi 系 (特開平 6-76633 号公報参照、Ln は稀土類元素) および LnAlSrCaTi 系の誘電体磁器組成物 (特開平 11-278927 号参照) を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、LnAlCaTi 系誘電体磁器組成物 (特開平 6-76633 号公報参照) では、比誘電率 ϵ_r が $30 \sim 47$ で Q 値が $20000 \sim 58000$ であり、場合によっては Q 値が 35000 より小さくなるので Q 値を向上させるという課題があった。また、LnAlSrCaTi 系の誘電体磁器組成物 (特開平 11-278927 号参照) では比誘電率 ϵ_r が $30 \sim 48$ で Q 値が $20000 \sim 75000$ であり、場合によっては Q 値が 35000 より小さくなるので Q 値を向上させるという課題があった。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みて完成されたもので、その目的は比誘電率 ϵ_r が $30 \sim 48$ の範囲において Q 値 35000 以上、特に ϵ_r が 40 以上の範囲において Q 値が 40000 以上と高く、かつ比誘電率 ϵ_r の温度依存性が小さくかつ安定である誘電体磁器組成物及び誘電体共振器を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (MはCaまたは／およびSr)、及びTiを含有し、MおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径が、LnおよびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きいことを特徴とする。

50 【0007】さらに、MおよびTiの酸化物からなる結

晶相を主相とする結晶の平均粒径が $12 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
 稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相
 を主相とする結晶の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 未満
 であることを特徴とする。

【0008】さらに組成式が $a\text{Ln}_2\text{O}_x \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{MO} \cdot d\text{TiO}_2$ (MはCaまたは/およびSr、 $3 \leq x \leq 4$) で表され、前記a、b、c、dは、 $0.056 \leq a \leq 0.450$ 、 $0.056 \leq b \leq 0.450$ 、 $0.100 \leq c \leq 0.500$ 、 $0.100 < d < 0.470$ 、 $a+b+c+d=1$ を満足するものである。

【0009】さらに、本発明の誘電体磁器組成物の製造
 方法は、上記誘電体磁器組成物の出発原料を所定形状に
 成形した後、 1000°C から 1400°C までの平均昇温
 速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C
 以上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、
 さらにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも15時
 間以上焼成することを特徴とする。

【0010】さらにまた、本発明の誘電体共振器は、一
 対の入出力端子間に誘電体磁器からなる誘電体磁器を配
 置し、電磁界結合により作動する誘電体共振器におい
 て、前記誘電体磁器が、前記誘電体磁器組成物からなる
 ものである。

【0011】

【作用】本発明の誘電体磁器組成物では、比誘電率 ϵ_r
 が大きく、Q値が高く、比誘電率 ϵ_r の温度依存性が小
 さい。

【0012】また本発明の誘電体磁器組成物の製造方法
 によれば、 1000°C から 1400°C までの平均昇温速
 度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以
 上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さ
 らにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも15時間
 以上焼成することにより、高いQ値を得ることができ
 る。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明について以下に説明する。
 本発明における誘電体磁器組成物とは、未焼結体を成形
 し、焼成して得られる焼結体のことを意味している。そ
 して、Q値を高くするためには、M(以下、MはCaま
 たは/およびSr)およびTiの酸化物からなる結晶相
 を主相とする結晶の平均粒径が、稀土類元素(Ln)お
 よびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平
 均粒径よりも大きいことが重要である。

【0014】好ましくはMおよびTiの酸化物からなる
 結晶相を主相とする結晶の平均粒径が $12 \sim 100 \mu\text{m}$ 、
 稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結
 晶相を主相とする結晶の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$
 未満であることが重要である。さらに好ましくはMお
 よびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平
 均粒径が $15 \sim 60 \mu\text{m}$ 、稀土類元素(Ln)およびAl
 の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径が

$5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが重要である。

【0015】ここで、結晶粒径の測定、M(MはCaま
 たは/およびSr)およびTiの酸化物からなる結晶相
 を主相とする結晶の特定、並びに稀土類元素(Ln)お
 よびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の特
 定は、以下の(A)～(D)の通り測定、定義する。

【0016】(A)焼結体の内部を無作為に4箇所以上
 選びサンプルを取る。これらのサンプルの断面を平面研
 磨、鏡面仕上げする。鏡面仕上げしたサンプルを熱エッチ
 ング法により、例えば 1450°C 15分の熱処理を行
 い、SEM像で結晶の形が観察できる様にする。熱処理
 温度は $1200 \sim 1550^\circ\text{C}$ 、保持時間は1分から2時
 間程度の範囲であれば良いが、SEMで結晶の形が観察
 できること、および粒界が明瞭に観察できる様にするこ
 とが重要である。熱処理後、各々のサンプルについて2
 0～100個程度の結晶粒径を次の条件で測定する。波
 長分散型X線マイクロアナライザーを用いて、加速電圧
 15 kV 、プローブ電流 $5 \times 10^{-10}\text{ A}$ 程度、倍率30
 0～3000倍程度での反射電子像の写真を撮る。こう
 して得られた写真の各々の結晶粒径を測定する。粒径は
 画像解析法により測定する。この方法で粒径Hdは下記
 の通り求められる。

$$Hd = 2(A/\pi)^{1/2}$$

ここで、Aは粒子内面積である。

【0017】(B)(A)で結晶粒径を測定した各々の
 結晶について、加速電圧 15 kV 、プローブ電流 $1.0 \times 10^{-8}\text{ A} \sim 1.0 \times 10^{-7}\text{ A}$ 程度の条件で、稀土類元
 素(Ln)、Al、MおよびTi各元素の特性X線の強
 度を求め、各元素毎に特性X線の強度の平均値 I_{Ln} 、 I_{Al} 、 I_M 、 I_{Ti} を求める。 I_M はCaの特性X線の強度の
 平均値とSrの特性X線の強度の平均値の和とする。複
 数の稀土類元素を含有する場合 I_{Ln} は含有する稀土類元
 素の強度の平均値の総和とする。この場合、粒径がおよ
 そ $5 \mu\text{m}$ 以下の結晶は、測定する結晶以外の結晶の影響
 をできるだけ受けない様プローブ電流の設定などに注意
 する必要がある。

(C)各々の結晶の各元素の強度と I_{Ln} 、 I_{Al} 、 I_M 、
 I_{Ti} との大小を比較する。稀土類元素(Ln)およびAl
 の強度が I_M および I_{Al} よりも大きい結晶を稀土類元
 素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相と
 する結晶相と定義する。MおよびTiの強度が I_M および
 I_{Ti} よりも大きい結晶を、MおよびTiの酸化物からな
 る結晶相を主相とする結晶相と定義する。ただし、稀
 土類元素(Ln)、Al、MおよびTiの全ての強度が I_{Ln} 、 I_{Al} 、 I_M および I_{Ti} より大きい結晶は、稀土類元
 素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相と
 する結晶相、並びにMおよびTiの酸化物からなる結晶
 相を主相とする結晶相とは定義しない。

(D)上記以外の方法、例えば透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折法等により各結晶粒子が、MおよびTi

10

20

30

40

50

の酸化物からなる結晶相を主相とするか、稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とするか測定、識別をしても良い。例えば以下の様に TEM、X線回折顕微法、X線回折法により測定、識別をする。

【0018】TEMにより結晶相を同定する場合は、例えば JEOL 社の透過型電子顕微鏡 JEM2010F および Noran Instruments 社の EDS 分析装置 Voyager IV を用いて、無作為に選んだ 20 個以上の結晶粒子の EDS 点分析を行い、薄膜近似法により各結晶の M、Ti、稀土類元素 (Ln)、Al および酸素の元素比率を半定量計算し、さらに酸素を除いた比率に換算して M、Ti、稀土類元素 (Ln) および Al の元素比率を求める。元素毎に各結晶の該元素比率の平均値を算出し、この平均値より M および Ti の元素比率が大きい結晶を M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶、この平均値より稀土類元素 (Ln)、Al の元素比率が大きい結晶を稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶とする。

【0019】こうして得られた M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の粒径の平均値と稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の粒径の平均値を比較する。この場合の結晶粒径は $Hd = 2(A/\pi)^{1/2}$ (A は粒子内面積) により求める。

【0020】X線回折法による結晶相の同定は次の様に行う。各結晶の X線回折のピークの面間隔 d が、M および Ti の酸化物からなる結晶相のいずれかの面例えば (110) 面相当の面間隔 d1、稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相のいずれかの面例えば (110) 面相当の面間隔 d2 のうちいずれか近い方の結晶相を主結晶相と定義する。すなわち、 $d1 > d2$ の場合は $d > (d1 + d2)/2$ なら M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶、 $d < (d1 + d2)/2$ なら稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶とする。d1 < d2 の場合は $d < (d1 + d2)/2$ なら M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶、 $d > (d1 + d2)/2$ なら稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶とする。なお、M および Ti の酸化物の結晶の面間隔 d1 と、稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶の面間隔 d2 とは同じミラー指数の面で測定する。

【0021】なお、X線回折顕微法または X線回折法を用いて測定する場合は X線点源の直径が結晶粒子よりも小さい方が望ましい。

【0022】また、上記 (A) ~ (D) 以外の方法により各結晶における元素の存在比率を比較できる測定方法を用いても良い。

【0023】本発明の誘電体磁器組成物に含有される稀土類元素 (Ln) は Q 値を著しく向上させるためには La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er および Yb の酸化物のうち少なくとも 1 種以上からなることが望ましい。さらに望ましくは稀土類元素は La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy のうち少なくとも 1 種以上からなることが望ましい。

【0024】さらに本発明の誘電体磁器組成物は、組成式を $aLn_2O_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cMO \cdot dTiO_2$ (但し $3 \leq x \leq 4$) と表したとき、前記 a、b、c、d は、 $0.056 \leq a \leq 0.450$ 、 $0.056 \leq b \leq 0.450$ 、 $0.100 \leq c \leq 0.500$ 、 $0.100 < d < 0.470$ 、 $a + b + c + d = 1$ を満足するものであることが好ましい。

【0025】各成分のモル比 a、b、c、d は上記の範囲が好ましい理由は以下の通りである。

【0026】即ち、 $0.056 \leq a \leq 0.214$ としたのは、 $0.056 \leq a \leq 0.214$ の場合 Q 値の向上が著しいからであり、特に $0.078 \leq a \leq 0.1166$ が好ましい。

【0027】 $0.056 \leq b \leq 0.214$ としたのは、 $0.056 \leq b \leq 0.214$ の場合 Q 値の向上が著しいからであり、特に $0.078 \leq b \leq 0.1166$ が好ましい。

【0028】 $0.286 \leq c \leq 0.500$ としたのは、 $0.286 \leq c \leq 0.500$ の場合 Q 値の向上が著しいからであり、特に $0.330 \leq c \leq 0.470$ が好ましい。

【0029】 $0.230 < d < 0.470$ としたのは、 $0.230 < d < 0.470$ の場合 Q 値の向上が著しいからであり、特に $0.340 \leq d \leq 0.45$ が好ましい。

【0030】本発明においては Q 値を著しく向上させるためには $0.75 \leq (b + d) / (a + c) \leq 1.25$ が好ましく、 $0.80 \leq (b + d) / (a + c) \leq 1.15$ が特に好ましい。

【0031】次に、本発明の誘電体磁器組成物の製造方法としては、上記の誘電体磁器組成物の出発原料を所定形状に成形した後、 1000°C から 1400°C までの平均昇温速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも 15 時間以上焼成することと特徴とする。

【0032】このように焼成工程を二段階とした二段焼成の製造方法を用いることにより、結晶相として M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径の方が、結晶相として稀土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きくすることができ、その結果 Q 値を高くすることができる。望ましくは 1000°C から 1400°C ま

での平均昇温速度を $25 \sim 75^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以上での昇温速度を $350 \sim 450^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらにまた $1550^\circ\text{C} \sim 1680^\circ\text{C}$ で少なくとも 15 時間以上焼成することを特徴とする。この製造方法を用いることにより、さらに Q 値を高くすることができる。

【0033】ここで $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも 15 時間以上焼成するとは、 $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲内の温度にて昇温、保持または降温することであり、この温度範囲内で昇温、保持または降温を繰り返しても良い。

【0034】本発明の製造方法により M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径の方が、結晶相として希土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きくすることができる理由は次の様に考えられる。焼結過程、特にその昇温時とその後の高温での保持により、 M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相が粒成長する。特に M および Ti の酸化物からなる結晶相は低温の 1000°C から 1400°C までの平均昇温速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ と比較的小さい昇温速度で昇温することにより粒成長しつつ焼結し、さらに 1400°C 以上での平均昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ と大きい昇温速度で昇温することによって (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶をも焼結を進行させることができ、さらにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ の高温で 15 時間以上焼成することによって M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相がさらに粒成長すると考えられる。一方、希土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相は 1500°C 以上の高温での焼結過程においても粒成長しにくいと考えられる。そして、本発明の誘電体磁器組成物およびその製造方法によって、高い Q 値が得られる理由は以下のように考えられる。

【0035】一般に、焼結体の結晶の粒界は高周波帯において誘電損失の原因となる。したがって、結晶粒径が大きい程、粒界による誘電損失が少なく、 Q 値が高いと考えられる。また、焼結体中に複数の主結晶相が存在する場合、焼結体の Q 値は低い Q 値を有する結晶相に大きく支配されると考えられる。

【0036】本発明においては希土類元素 (Ln) および Al の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相、並びに M および Ti の酸化物からなる結晶相を主相とする結晶が存在する。前者は $LnAlO_{(x+3)/2}$ ($3 \leq x \leq 4$)、後者は $MTiO_3$ (M は Ca または Sr および) を主相とする結晶と考えられる。これら 2 つの結晶相の Q 値は、 1GHz に換算した時それぞれ、 $LnAlO_{(x+3)/2}$ ($3 \leq x \leq 4$) が数万、 $MTiO_3$ が数千と、 $MTiO_3$ の方が Q 値が低い。したがって、本発明においては Q 値の低い $MTiO_3$ を主結晶相とする結晶の粒径

を大きくすることにより、焼結体の Q 値を高くすることができると考えられる。

【0037】本発明の製造方法は、具体的には、例えば以下の工程 (1a) ~ (7a) から成る。

【0038】(1a) 出発原料として、高純度の希土類酸化物および酸化アルミニウムの各粉末を用いて、所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下となるまで $1 \sim 100$ 時間、ジルコニアボール等を使用したボールミルにより湿式混合及び粉碎を行う。

【0039】(2a) この混合物を乾燥後、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間仮焼し、 $LnAlO_{(x+3)/2}$ ($3 \leq x \leq 4$) を主結晶相とする仮焼物を得る。

【0040】(3a) 同様に炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムおよび酸化チタンの各粉末を用いて、所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.6 \sim 1.4\mu\text{m}$ となるまで $1 \sim 100$ 時間、ジルコニアボール等を使用したボールミルにより湿式混合及び粉碎を行う。

【0041】(4a) この混合物を乾燥後、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間仮焼し、 $MTiO_3$ (M は Ca または Sr) を主結晶相とする仮焼物を得る。

【0042】(5a) 得られた $LnAlO_{(x+3)/2}$ ($3 \leq x \leq 4$) を主結晶相とする仮焼物と、 $MTiO_3$ (M は Ca または Sr) を主結晶相とする仮焼物を所定の割合で混合し、この混合原料の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.6 \sim 1.4\mu\text{m}$ となるまで $1 \sim 100$ 時間、ジルコニアボール等を使用したボールミルにより湿式混合及び粉碎を行う。

【0043】(6a) 更に、 $3 \sim 10$ 重量%のバインダーを加えてから脱水し、その後公知の例えばスプレードライ法等により造粒または整粒し、得られた造粒体又は整粒粉体等を公知の成型法、例えば金型プレス法、冷間静水圧プレス法、押し出し成形法等により任意の形状に成形する。尚、造粒体又は整粒粉体等の形態は粉体等の固体のみならず、スラリー等の固体、液体混合物でも良い。この場合、液体は水以外の液体、例えば IPA (イソプロピルアルコール)、メタノール、エタノール、トルエン、アセトン等でも良い。

【0044】(7a) 得られた成形体を 1000°C から 1400°C までの平均昇温速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらにまた $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で少なくとも 15 時間以上焼成し、本発明の誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0045】また、本発明の誘電体磁器組成物の製造方法において、 1000°C から 1400°C までの平均昇温速度を $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、さらに 1400°C 以上での昇温速度を $310 \sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、

10

20

30

40

50

さらにまた1500℃～1700℃で少なくとも15時間以上焼成するのは、1000℃から1400℃までの平均昇温速度が5℃/時間未満あるいは100℃/時間の場合はQ値が低下するからであり、1400℃以上での昇温速度が310℃/時間未満あるいは500℃/時間より大きい場合はQ値が低下するからであり、1500℃～1700℃で15時間未満の焼成ではQ値が低下するからである。

【0046】更に、本発明の誘電体磁器組成物は、上記の成分を主成分として、これにZnO、NiO、SnO₂、Co₃O₄、MnCO₃、ZrO₂、WO₃、LiCO₃、Rb₂CO₃、Sc₂O₃、V₂O₅、CuO、SiO₂、BaCO₃、MgCO₃、Cr₂O₃、B₂O₃、GeO₂、Sb₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Ga₂O₃等を添加しても良い。これらは、その添加成分にもよるが、主成分100重量部に対して6重量部以下の割合で添加することができる。

【0047】また、本発明の誘電体磁器組成物は、特に誘電体共振器の誘電体磁器として最も好適に用いられる。図1に、TEモード型の誘電体共振器の概略図を示した。図1の誘電体共振器は、金属ケース1内壁の相対する両側に入力端子2及び出力端子3を設け、これらの入出力端子2、3の間に上記誘電体磁器組成物からなる誘電体磁器4を配置して構成される。このようなTEモード型誘電体共振器は、入力端子2からマイクロ波が入力され、マイクロ波は誘電体磁器4と自由空間との境界の反射によって誘電体磁器4内に閉じこめられ、特定の周波数で共振を起こす。この信号が出力端子3と電磁界結合して出力される。

【0048】また、図示しないが、本発明の誘電体磁器組成物を、TEMモードを用いた同軸型共振器やストリップ線路共振器、TMモードの誘電体磁器共振器、その他の共振器に適用して良いことは勿論である。更には、入力端子2及び出力端子3を誘電体磁器4に直接設けても誘電体共振器を構成できる。

【0049】上記誘電体磁器4は、本発明の誘電体磁器組成物からなる所定形状の共振媒体であるが、その形状は直方体、立方体、板状体、円板、円柱、多角柱、その他共振が可能な立体形状であればよい。また、入力される高周波信号の周波数は1GHz～300GHz程度であり、共振周波数としては2GHz～80GHz程度が実用上好ましい。

【0050】かくして、本発明は、比誘電率 ϵ_r が大きく、高Q値であるという作用効果を有する。

【0051】尚、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更は何等差し支えない。

【0052】

【実施例】以下の工程(1)～(8)で誘電体磁器組成物を作製した。

【0053】(1)出発原料として高純度の稀土類酸化物、酸化アルミニウム(Al₂O₃)の各粉末を用い、それらを表1のモル比の割合となるように秤量後、純水を加え混合し、この混合原料の平均粒径が2.0μm以下となるまで、ボールミルにより約20時間湿式混合し、粉碎を行った。

【0054】(2)この混合物を乾燥後、1200℃で2時間仮焼し、LnAlO_{(x+3)/2}(3≤x≤4)を主結晶相とする仮焼物を得た。

【0055】(3)同様に、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)の各粉末を用い、それらを表1のモル比の割合となるように秤量後、純水を加え混合し、この混合原料の平均粒径が2.0μm以下となるまで、ボールミルにより約20時間湿式混合し、粉碎を行った。

【0056】(4)この混合物を乾燥後、1200℃で2時間仮焼し、MTiO₃(MはCaまたは/およびSr)を主結晶相とする仮焼物を得た。

【0057】(5)上記稀土類酸化物とAl₂O₃の混合仮焼物と、MTiO₃とTiO₂の混合仮焼物とを混合し、純水を加え混合し、この混合原料の平均粒径が2.0μm以下となるまで、ボールミルにより約20時間湿式混合し、粉碎を行った。

【0058】(6)更に、得られたスラリーに5重量%のバインダーを加え、スプレードライにより整粒した。

【0059】(7)得られた整粒粉体を約1ton/cm²の圧力で円板状に成形した。

【0060】(8)1000℃から1400℃までの平均昇温速度を5～100℃/時間で昇温し、さらに1400℃以上での昇温速度を310～500℃/時間で昇温し、さらにまた1500℃～1700℃で少なくとも15時間以上大気中において焼成した。

【0061】そして、得られた焼結体の円板部(主面)を平面研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、150℃で1時間乾燥した後、円柱共振器法により測定周波数3.5～4.5GHzで比誘電率 ϵ_r 、Q値、共振周波数の温度係数 τ_f を測定した。Q値は、マイクロ波誘電体において一般に成立する(Q値)×(測定周波数f)=(一定)の関係から、1GHzでのQ値に換算した。共振周波数の温度係数は、25℃の時の共振周波数を基準にして、25～85℃の温度係数 τ_f を算出した。また、下記(2a)～(2e)の通り各結晶の粒径および結晶相を測定した。

【0062】(2a)焼結体内部を4箇所無作為に選んでサンプルを取り、各々を平面研磨、鏡面仕上げ後、熱エッチング法により、1450℃15分の熱処理を行い、SEM像で結晶の形が観察できる様にした。

(2b)各々のサンプルの熱処理後の面を波長分散型X線マイクロアナライザーを用いて、加速電圧15kV、プローブ電流5×10⁻¹⁰A程度、倍率500～200

0倍での反射電子像の写真をとった。

【0063】(2c)(2b)で得られた写真の各々の結晶粒径を50~100個程度測定した。粒径は画像解析法により測定し、粒径Hdは下記の通り求めた。

$$Hd = 2(A/\pi)^{1/2}$$

ここで、Aは粒子内面積である。

【0064】(2d)(2b)における結晶のうち粒径が3~100 μ mの結晶全てについて、加速電圧15kV、プローブ電流 1.0×10^{-7} A~ 1.0×10^{-8} A程度の条件で、稀土類元素(Ln)、Al、M、Ti各元素の特性X線の強度を求め、各元素の強度の平均値 I_{Ln} 、 I_{Al} 、 I_M 、 I_{Ti} を計算した。 I_M はCaの特性X線の強度の平均値とSrの特性X線の強度の平均値の和とした。複数の稀土類元素を含有する場合 I_{Ln} は含有する稀土類元素の強度の平均値の総和とした。稀土類元素

(Ln)およびAlの強度が平均値よりも大きい場合、稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相とした。また、MおよびTiの強度が平均値よりも大きい場合、MおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相とした。

【0065】ただし、稀土類元素(Ln)、Al、CaおよびTiの全ての強度が平均値よりも大きい結晶は、稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相*

*主相とする結晶相、並びにMおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相とはしなかった。また、粒径が3 μ mよりも小さい結晶は他の結晶の影響により正確な強度値が得られなかったため透過電子顕微鏡(TEM)により確認したところ稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相であることがわかった。

【0066】(2e)(2a)~(2d)により、MおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相、稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶相の平均粒径を計算した。

【0067】これらの結果を表1~3に示す。表1~3から明らかなように、本発明の範囲内のもの(N o. 1~31)は、比誘電率 ϵ_r が30~47、1GHzに換算した時のQ値が35000以上、特に ϵ_r が40以上の場合のQ値が40000以上と高く、 τf が ± 30 (ppm/°C)以内の優れた誘電特性が得られた。

【0068】一方、本発明の範囲外の誘電体磁器(N o. 32~38)は、 ϵ_r が低い、Q値が低い、又は τf の絶対値が30を超えていた。

【0069】

【表1】

試料 No.	稀土類酸化物mol比						CaO mol比	SrO mol比
	稀土類 酸化物 1	mol比	稀土類 酸化物 2	mol比	稀土類 酸化物 3	mol比		
1	Sm2O3	0.0210	Yb2O3	0.0580	なし		0.2100	0.1580
2	Nd2O3	0.1240	なし		なし		0.1420	0.2310
3	Nd2O3	0.0780	なし		なし		0.0110	0.4590
4	Nd2O3	0.1000	Yb2O3	0.0250	なし		0.3330	0.0000
5	Y2O3	0.0900	Pr3O4	0.0350	なし		0.4000	0.0170
6	Nd2O3	0.1400	なし		なし		0.3000	0.1300
7	Sm2O3	0.0800	La2O3	0.0280	なし		0.0510	0.3430
8	Ca2O3	0.0200	La2O3	0.0681	なし		0.3000	0.1118
9	Nd2O3	0.0580	なし		なし		0.1000	0.3800
10	La2O3	0.0550	Gd2O3	0.0391	なし		0.0000	0.4587
11	Dy2O3	0.1140	Eu2O3	0.1000	なし		0.0900	0.1880
12	Eu2O3	0.1700	なし		なし		0.0200	0.3870
13	Dy2O3	0.0900	Tb2O3	0.0420	なし		0.3000	0.0270
14	Eu2O3	0.0100	Tb2O3	0.1900	なし		0.2830	0.0030
15	Gd2O3	0.0650	なし		なし		0.0100	0.4900
16	Tb2O3	0.1120	Ho2O3	0.0180	なし		0.3000	0.1350
17	La2O3	0.1080	Er2O3	0.0440	なし		0.0000	0.3000
18	La2O3	0.0710	Y2O3	0.0070	なし		0.1400	0.2820
19	Nd2O3	0.1110	Pr3O4	0.0056	なし		0.1300	0.2968
20	Nd2O3	0.1088	なし		なし		0.1000	0.2902
21	Nd2O3	0.0790	なし		なし		0.4700	0.0000
22	Nd2O3	0.0700	Dy2O3	0.0181	なし		0.0800	0.3319
23	Nd2O3	0.0700	Sm2O3	0.0172	La2O3	0.0200	0.1400	0.2876
24	Nd2O3	0.0500	Eu2O3	0.0230	Gd2O3	0.0154	0.2950	0.1642
25	Sm2O3	0.2357	なし		なし		0.2400	0.0868
26	Dy2O3	0.0500	なし		なし		0.0600	0.3680
27	Eu2O3	0.1000	Dy2O3	0.0087	なし		0.2963	0.0370
28	Dy2O3	0.0500	Gd2O3	0.0728	なし		0.0310	0.4778
29	Nd2O3	0.0020	Eu2O3	0.1440	なし		0.1800	0.1100
30	Sm2O3	0.0010	Tb2O3	0.0780	なし		0.0000	0.3710
31	Dy2O3	0.0500	Eu2O3	0.1500	なし		0.3700	0.0000
*32	Y2O3	0.0520	Er2O3	0.0421	なし		0.3400	0.1187
*33	Yb2O3	0.0540	CaO2	0.0380	なし		0.2982	0.1838
*34	Pr3O4	0.1270	Eu2O3	0.0270	なし		0.2700	0.1070
*35	Y2O3	0.0630	La2O3	0.0270	Ho2O3	0.0100	0.0010	0.4280
*36	Sm2O3	0.1400	なし		なし		0.2900	0.1400
*37	Sm2O3	0.1400	なし		なし		0.3200	0.1100
*38	Dy2O3	0.0900	Y2O3	0.0420	なし		0.3000	0.0270

*は本発明の請求範囲外の試料を示す。

試料 No.	mol比 酸化物 a	Al ₂ O ₃ b	CaO・SrO c	TiO ₂ d	(b+d)/(a+c)	1000～ 1400℃ の平均 昇温速度 (℃/時間)	1400℃ 以上の 温度での 平均昇温 速度 (℃/時間)	1500～1700 ℃における 焼成時間 (時間)
1	0.0780	0.1800	0.3660	0.3750	1.2472	10	315	65.0
2	0.1240	0.1280	0.3730	0.3750	1.0121	22	350	17.4
3	0.0780	0.1100	0.4700	0.3410	0.8218	5	380	38.9
4	0.1250	0.1190	0.3330	0.4270	1.1834	22	350	23.9
5	0.1250	0.1390	0.4170	0.3190	0.8450	22	370	20.4
6	0.1400	0.1000	0.4300	0.3300	0.7544	13	420	57.3
7	0.1080	0.0800	0.3940	0.4400	1.0000	100	380	30.8
8	0.0881	0.0800	0.4118	0.4400	1.0000	55	370	27.7
9	0.0580	0.0840	0.4800	0.3800	0.8657	25	380	28.3
10	0.0941	0.1072	0.4587	0.3400	0.8080	25	410	23.5
11	0.2140	0.0800	0.2880	0.4080	0.8920	65	420	28.5
12	0.1700	0.0800	0.3870	0.3830	0.7853	15	440	22.0
13	0.1320	0.2100	0.3270	0.3810	1.1788	55	490	17.3
14	0.2000	0.2020	0.2880	0.3120	1.0576	15	400	43.7
15	0.0850	0.0810	0.5000	0.3740	0.7899	15	350	44.2
16	0.1300	0.1700	0.4350	0.2850	0.7899	10	380	72.7
17	0.1500	0.1000	0.3000	0.4500	1.2222	5	310	19.2
18	0.0780	0.0700	0.4220	0.4300	1.0000	35	380	21.5
19	0.1186	0.1100	0.4268	0.3488	0.8403	85	350	28.9
20	0.1098	0.0920	0.3902	0.4080	1.0000	85	470	19.3
21	0.0780	0.0700	0.4700	0.3810	0.8215	15	340	38.7
22	0.0881	0.0750	0.4118	0.4250	1.0000	35	320	28.6
23	0.1072	0.1182	0.4378	0.3390	0.8365	65	370	15.3
24	0.0884	0.0980	0.4592	0.3534	0.8262	55	350	20.3
25	0.2387	0.2000	0.3268	0.2377	0.7764	35	350	27.9
26	0.0500	0.0800	0.4280	0.4410	1.0877	35	310	28.2
27	0.1067	0.2000	0.3333	0.3800	1.2727	35	300	28.3
28	0.1228	0.1116	0.5088	0.2568	0.5833	35	400	21.4
29	0.1490	0.2000	0.2700	0.3840	1.4038	35	450	24.6
30	0.0780	0.0750	0.3710	0.4750	1.2222	35	500	19.4
31	0.2000	0.2150	0.3700	0.2150	0.7544	35	350	18.3
32	0.0941	0.0800	0.4587	0.3872	0.8090	250	400	19.7
33	0.0900	0.0880	0.4800	0.3840	0.8182	450	450	17.2
34	0.1540	0.1000	0.3770	0.3690	0.8832	750	350	21.2
35	0.1000	0.1100	0.4300	0.3600	0.8888	2	310	180.0
36	0.1400	0.1400	0.4300	0.2800	0.7544	35	470	8.3
37	0.1400	0.1350	0.4300	0.2950	0.7544	10	3	58.2
38	0.1320	0.1700	0.3270	0.3710	1.1788	45	700	16.8

※は本発明の請求範囲外の試料を示す。

【0071】

【表3】

試料 No.	各結晶相の平均 結晶粒径(μm) 稀土類元素および Alの酸化物からなる 結晶相を主相とする 結晶相	M(MはCaまたは/および Sr)およびTiの酸化物から なる結晶相を主相とする 結晶相	比誘電率 ϵ_r	Q値	τ_f ppm/ $^{\circ}C$
1	6.5	25.3	42	42000	28
2	9.1	24.2	35	50000	-29
3	3.5	77.2	44	43000	15
4	9.3	19.2	39	38000	-14
5	11.0	48.3	32	48000	-21
6	11.8	12.9	34	38000	-21
7	3.7	14.0	42	52000	-15
8	11.0	99.5	41	47000	0
9	5.8	10.0	43	46000	25
10	5.1	24.7	35	44000	-2
11	11.3	16.5	32	41000	-30
12	3.2	18.8	41	44000	-13
13	8.4	10.3	31	35000	-18
14	6.8	15.3	33	57000	-26
15	7.4	24.2	36	58000	30
16	9.5	24.6	32	45000	-28
17	11.9	44.5	38	39000	-14
18	6.7	17.2	47	51000	26
19	10.2	36.3	36	52000	5
20	5.3	28.0	41	58000	-20
21	11.4	50.1	40	48000	25
22	6.3	19.4	45	49000	0
23	3.3	14.6	40	55000	-8
24	6.2	21.4	42	51000	7
25	6.4	17.2	30	35000	-30
26	7.8	14.2	31	38000	30
27	11.0	21.4	31	37000	-25
28	6.7	17.2	32	40000	14
29	7.3	20.1	39	37000	10
30	7.4	13.0	32	35000	-5
31	13.6	15.0	36	35000	-20
*32	14.6	10.8	36	8000	16
*33	7.5	6.3	38	8000	38
*34	6.3	4.7	33	5000	-18
*35	20.1	13.6	36	5000	-24
*36	8.0	5.7	32	18000	-19
*37	25.0	16.0	28	12000	-22
*38	10.0	7.2	27	10000	-23

*は本発明の請求範囲外の試料を示す。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、金属元素として少なくとも稀土類元素(Ln)、Al、M(MはCaまたは/およびSr)及びTiを含有し、結晶相としてMおよびTiの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径の方が、結晶相として稀土類元素(Ln)およびAlの酸化物からなる結晶相を主相とする結晶の平均粒径よりも大きくすることにより、高周波領域において高い比誘電率 ϵ_r 及び高いQ値を得ることができる。これにより、マイクロ波やミリ波領域において使用される共振器

用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波路、誘電体アンテナ、その他の各種電子部品等に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体共振器を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1：金属ケース
- 2：入力端子
- 3：出力端子
- 4：誘電体磁器

【図1】

